

Espacenet

## Bibliographic data: JP 2003297443 (A)

### PHOTOELECTRIC CONVERSION OXIDE SEMICONDUCTOR ELECTRODE AND DYE-SENSITIZED SOLAR BATTERY

**Publication date:** 2003-10-17

**Inventor(s):** KADOTA ATSUSHI; TANABE YORIIJI; SHINKAI MASAHIRO; SHIMIZU TAKEO; HAYAMA HIDEKAZU \*

**Applicant(s):** TDK CORP \*

**Classification:**

- international: **H01L31/04; H01M14/00;** (IPC1-7): H01L31/04; H01M14/00
- European: Y02E10/54D

**Application number:** JP20020093950 20020329

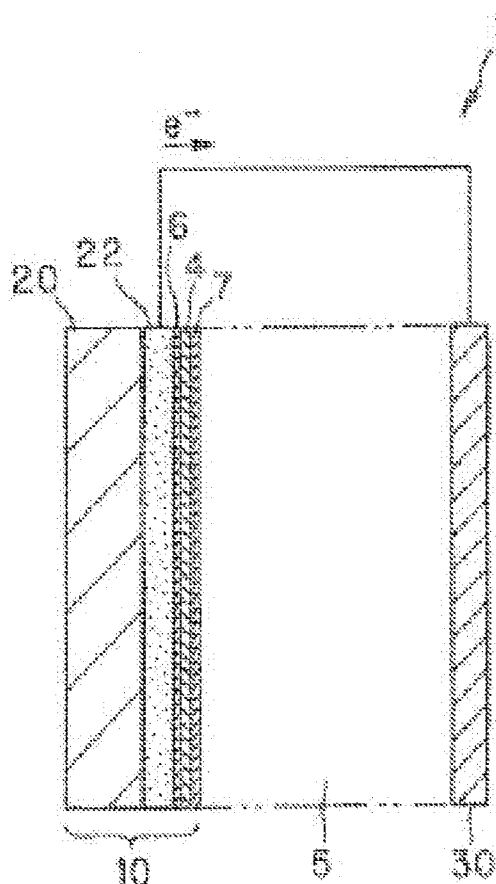
**Priority number(s):** JP20020093950 20020329

**Also published as:** • JP 4280020 (B2)

### Abstract of JP 2003297443 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoelectric conversion oxide semiconductor electrode capable of expanding degree of freedom of selection of a substrate, excellent in energy conversion efficiency and environment-friendly toward mass-production, and to provide a dye-sensitized solar battery using it. ; **SOLUTION:** This dye-sensitized solar battery has the photoelectric conversion oxide semiconductor electrode with dye formed on its surface, an opposite electrode forming a couple with it, and a charge transfer layer in contact with them. The photoelectric conversion oxide semiconductor electrode has a substrate having a conductive surface, an oxide semiconductor film formed on the conductive surface, and the organic dye formed on the oxide semiconductor film. A junction promoting film for improving the junction property between the conductive surface and the oxide semiconductor film is interlaid between the conductive surface of the substrate and the oxide semiconductor film. ;

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Last updated:  
26.04.2011 Worldwide  
Database 5.7.22; 92p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-297443  
(P2003-297443A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-93950(P2002-93950)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 門田 教志

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 田辺 順志

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100098006

弁理士 皿田 秀夫 (外1名)

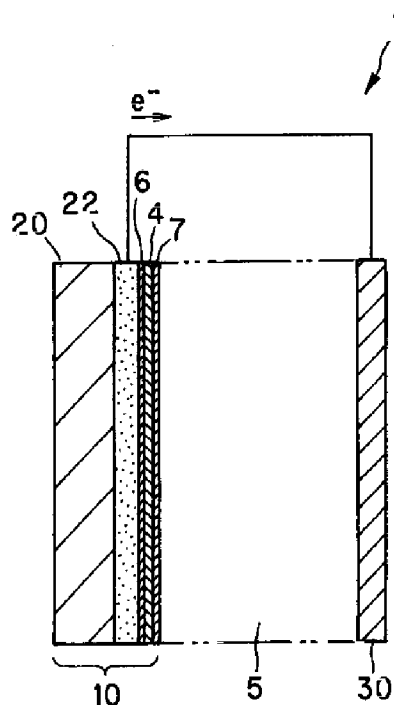
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換用酸化物半導体電極および色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 基板の選定の自由度を拡大し、エネルギー変換効率に優れた光電変換用酸化物半導体電極およびそれを用いた色素増感型太陽電池を提供する。さらには、量産化に向けて環境等にやさしい光電変換用酸化物半導体電極およびそれを用いた色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 表面に色素が形成された光電変換用酸化物半導体電極と、これと対をなす対向電極と、それらの電極に接触する電荷移動層とを有する色素増感型太陽電池であって、前記光電変換用酸化物半導体電極は、導電性表面を有する基板と、導電性表面の上に形成された酸化物半導体膜と、この酸化物半導体膜の上に形成された有機色素を有し、前記基板の導電性表面と前記酸化物半導体膜との間には、前記導電性表面と前記酸化物半導体膜との接合性を向上させるための接合プロモート膜が存在される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性表面を有する基板と、導電性表面の上に形成された酸化物半導体膜と、この酸化物半導体膜の上に形成された有機色素を有する光電変換用酸化物半導体電極であって、

前記基板の導電性表面と前記酸化物半導体膜との間には、前記導電性表面と前記酸化物半導体膜との接合性を向上させるための接合プロモート膜が介在されていることを特徴とする光電変換用酸化物半導体電極。

【請求項2】 前記接合プロモート膜が有機薄膜であり、有機金属錯体を主成分として構成される請求項1に記載の光電変換用酸化物半導体電極。

【請求項3】 前記接合プロモート膜が有機薄膜であり、有機導電性物質（炭素同素体（炭素クラスター）を除く）を主成分として構成される請求項1に記載の光電変換用酸化物半導体電極。

【請求項4】 前記酸化物半導体膜は、前記接合プロモート膜の熱分解開始温度より低い温度で加熱処理される請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の光電変換用酸化物半導体電極。

【請求項5】 前記基板が樹脂基板である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の光電変換用酸化物半導体電極。

【請求項6】 表面に色素が吸着された光電変換用酸化物半導体電極と、これと対をなす対向電極と、それらの電極に接触する電荷移動層とを有する色素増感型太陽電池であって、前記光電変換用酸化物半導体電極は、導電性表面を有する基板と、導電性表面の上に形成された酸化物半導体膜と、この酸化物半導体膜の上に形成された有機色素を有し、前記基板の導電性表面と前記酸化物半導体膜との間には、前記導電性表面と前記酸化物半導体膜との接合性を向上させるための接合プロモート膜が介在されていることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【請求項7】 前記接合プロモート膜が有機薄膜であり、有機金属錯体を主成分として構成される請求項6に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項8】 前記接合プロモート膜が有機薄膜であり、有機導電性物質（炭素同素体（炭素クラスター）を除く）を主成分として構成される請求項6に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項9】 前記酸化物半導体膜は、前記接合プロモート膜の熱分解開始温度より低い温度で加熱処理される請求項6ないし請求項8のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

【請求項10】 前記基板が樹脂基板である請求項6ないし請求項9のいずれかに記載の色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】本発明は、光電変換のために用いられる光電変換用酸化物半導体電極、およびその電極を用いた色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来技術】多孔質酸化チタン電極を用いることにより、アモルファスシリコン太陽電池に匹敵する性能を有する色素増感型太陽電池が得られる旨の報告がグレッツェルらによりすでになされている（J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382）。

【0003】さらに、酸化チタン以外にも、酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムなどの酸化物半導体、あるいはこれらの混合系などの様々な酸化物半導体において光電変換能が発揮されることが報告されている。

【0004】これら酸化物半導体電極の製法としては、導電性基板の表面に、酸化物半導体微粒子のゾル液あるいはスラリー液などを塗布、成膜する方法が一般的に用いられている。

【0005】酸化物半導体電極がその機能を十分に発揮するためには、酸化物半導体粒子同士の強い結合、および酸化物半導体微粒子と導電性基板表面との強い結合が非常に重要となる。このような強固な結合を実現するために、酸化物半導体微粒子のゾル液やスラリー液を、例えば導電性表面（導電膜）を備えたガラス基板上に塗布した後、400℃以上の高温で焼成して酸化物半導体膜を形成する方法が一般に用いられる。つまり、高温に加熱することによって、酸化物半導体粒子同士の結合性、および酸化物半導体微粒子と導電性表面との結合性の強化を達成させている。

【0006】しかしながら、このような高温焼成では、基板として樹脂材料を用いることが出来ないため用途が限定されるといった問題点があった。また、高温焼成では使用するエネルギーが大きく環境に対する点でもマイナスの要素が多い。

【0007】このような問題点を鑑み、特開2001-357896公報には、高温焼成に代わる処理方法として、(i)400nm以下の紫外光を照射したり、(ii)50℃以上350℃未満で加熱したり、(iii)マイクロ波を照射したりする等の各種処理方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法を用いたのみでは、酸化物半導体微粒子と導電性表面との結合性を強化するのは不十分であり、特に、フレキシブルな樹脂基板を用いた場合、曲げなどの機械的な応力によって導電性表面から酸化物半導体微粒子膜の剥離が起り電池特性が低下するといった問題が生じていた。

【0009】また、第68回電気化学会大会（要旨集Vol. 68, 110 (2001)）において、導電性表面と酸化チタン膜の界面にフラーレン分子（C60）誘導体

膜を設けて、酸化物半導体微粒子と導電性表面との良好な接合を試みている。しかしながら、過渡光電流測定においては電極での電子輸送特性の向上が示唆されているものの、実際の電池特性としては逆に特性の低下が報告されている。グラファイトやフラーレンなどの炭素同素体は電解質の還元反応を促進することが知られており、本来陽極（対極）で起こるべき反応が陰極（酸化物半導体電極）で起こっていることに問題があり、電池への適用は期待できない。

【0010】このような実状のもとに本発明は創案されたものであって、その目的は、基板の選定の自由度を拡大し、エネルギー変換効率に優れた光電変換用酸化物半導体電極およびそれを用いた色素増感型太陽電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、導電性表面を有する基板と、導電性表面の上に形成された酸化物半導体膜と、この酸化物半導体膜の上に形成された有機色素を有する光電変換用酸化物半導体電極と、前記基板の導電性表面と前記酸化物半導体膜との間には、前記導電性表面と前記酸化物半導体膜との接合性を向上させるための接合プロモート膜が介在されているように構成される。

【0012】本発明は、表面に色素が吸着された光電変換用酸化物半導体電極と、これと対をなす対向電極と、それらの電極に接触する電荷移動層とを有する色素増感型太陽電池であって、前記光電変換用酸化物半導体電極は、導電性表面を有する基板と、導電性表面の上に形成された酸化物半導体膜と、この酸化物半導体膜の上に形成された有機色素を有し、前記基板の導電性表面と前記酸化物半導体膜との間には、前記導電性表面と前記酸化物半導体膜との接合性を向上させるための接合プロモート膜が介在されているように構成される。

【0013】また、本発明において、前記接合プロモート膜が有機薄膜であり、有機金属錯体を主成分として構成される。

【0014】また、本発明において、前記接合プロモート膜が有機薄膜であり、有機導電性物質（炭素同素体（炭素クラスター）を除く）を主成分として構成される。

【0015】また、本発明において、前記酸化物半導体膜は、前記接合プロモート膜の熱分解開始温度より低い温度で加熱処理されてなるように構成される。

【0016】また、本発明における好ましい態様として、前記基板が樹脂基板として構成される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の色素増感型太陽電池の実施の形態について詳細に説明する。図1には、本発明の色素増感型太陽電池の模式的構成例が示される。図1に示されるように、本発明の色素増感型太陽電池1

は、2つの電極10、30が例えば電荷移動層5を介して対向配置された構成をなしている。2つの電極のうち一方の電極10は、有機色素を備える光電変換用酸化物半導体電極10であり、このものは、例えば、基板20と、この上に形成された透明導電性膜22と、その導電性膜22の表面に形成された酸化物半導体膜4と、その酸化物半導体膜の表面に結合された有機色素膜7と、基板20の透明導電性膜22と酸化物半導体膜4との間に介在された接合プロモート膜6を有して構成されている。

【0018】次いで、有機色素を備える光電変換用酸化物半導体電極10について説明する。このものは上述のごとく、例えば、基板20と、この上に形成された透明導電性膜22と、その導電性膜22の表面に形成された接合プロモート膜6と、この接合プロモート膜6の上に形成された酸化物半導体膜4と、その酸化物半導体膜の表面に結合された有機色素膜7を有して構成されている。

【0019】以下、個別の構成要件ごとに説明する。

導電性表面を有する基板の構成

「導電性表面を有する基板」とは、少なくともその表面が導電性を有していればよく、基板表面と基板本体部分とが互いに異種材質であろうと、同一材質であろうと、特に、問題とならない。

【0020】導電性表面を有する基板としては、例えば、図1に示されるように基板20とこの上に形成された（透明）導電膜22との組み合わせ体为好適例として挙げられる。より具体的には、ガラスなどの耐熱性のある基板20の上に酸化インジウム、酸化錫の導電性金属酸化物薄膜、金、銀、白金などの金属薄膜、導電性高分子等の導電性膜22を形成したもの（異種材質から構成）や、金属等の導電性材料（同一材質から構成）からなる基板が用いられる。

【0021】このような導電性基板は従来よく知られたものである。本発明においては、これらの基板に加えて、「導電性表面を有する樹脂基板」が使用できることに一つの特徴がある。表面に導電性が付与された樹脂基板としては、シート状や可撓性のあるフィルム状の樹脂基板20と、この樹脂基板20の表面に形成された導電性膜22を備えてなる積層体構成（異種材質から構成）が好適例として挙げられる。導電性膜22としては、例えば、酸化インジウム、酸化錫の導電性金属酸化物薄膜、金、銀、白金などの金属薄膜、導電性高分子等が挙げられる。これらは、例えば、スパッタ等の気相成膜法や湿式めっき法等で樹脂基板本体21の表面に堆積形成すればよい。樹脂基板20、特に好適な態様であるシート状や可撓性のフィルム状の樹脂体20としては、テトラアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シンジオクタチックポリスチレン、ポリフェニレン

スルフィド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエステルスルホン、ポリエーテルイミド、環状ポリオレフィン等が挙げられる。樹脂基板20の厚さは特に制限されないが、通常、0.05～5mmである。この樹脂基板20は、透明又は不透明であることが出来る。上記の例では、導電性を付与するために樹脂基板20と導電性膜22との積層体構造（異種材質から構成）を例示したが、樹脂基板20そのものを導電性高分子としたり、樹脂基板20そのものの中に導電性微粒子を分散させて導電性を付与するようにしてもよい（同一材質から構成）。これらの場合には、特に、別途、異種材料の導電性膜を設ける必要はない。

#### 【0022】接合プロモート膜6の構成

上記の導電性表面を有する基板上（導電性膜の上）に、接合プロモート膜6が形成される。接合プロモート膜6は、基板20の導電性表面と酸化半導体膜4を構成する酸化半導体微粒子との接合性を向上させることができるように、基板20の導電性表面と酸化半導体膜4との間に介在される。

【0023】ここで「介在」とは、(i)基板20の導電性表面と酸化半導体膜4とが完全に接合プロモート膜6で分離されており、接合プロモート膜6を仲介として基板20の導電性表面と酸化半導体膜4とが電気的に接合されている形態、および(ii)基板20の導電性表面と酸化半導体膜4とが完全には接合プロモート膜6で分離されておらず、基板20の導電性表面と酸化半導体膜4とが直接的に接合されている部分を含む形態、のいずれ態様をも包含することを意味している。

【0024】なお、接合プロモート膜6は、上記のごとく接合性を向上させることができることはもとより、酸化半導体微粒子から基板の導電性表面への電子移動を阻害するようなものであってはならない。酸化半導体微粒子から基板の導電性表面への電子移動を阻害しないためには、接合プロモート膜6は、半導体性あるいは導電性を有していることが好ましい。すなわち、本発明における接合プロモート膜6は、有機薄膜であり、特に有機金属錯体あるいは有機導電性物質（炭素同素体（炭素クラスター）を除く）を主成分として含んで構成される。「主成分として」とは、少なくとも、当該物質を少なくとも、80wt%以上含有していることをいう。

【0025】このような接合プロモート膜6の具体例としては、光導電性を発現するフタロシアニンおよびその誘導体等の有機金属錯体、トリフェニルアミンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ローダミンおよびその誘導体等の低分子型有機導電性物質、ポリピロールおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェンおよびその誘導体、ポリカルバゾールおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、フェニレンビニレンおよびその誘導体等の高分子型有機導電性

物質が挙げられる。

【0026】接合プロモート膜6を基板の導電性表面上に形成させる方法としては、湿式での塗布、浸漬もしくは印刷方法（スピンコート法、スプレー法、ディッピング法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、インクジェット法など）、気相法での成膜方法（蒸着法、スパッタ法など）などが挙げられる。

【0027】接合プロモート膜6を高分子型有機導電性物質から構成するには、あらかじめモノマーあるいはオリゴマーを重合して高分子状にしたものを上記の方法を用いて成膜してもよいし、あるいは基板の導電性表面上にあらかじめモノマーあるいはオリゴマーを成膜してから導電性表面の上で重合させて高分子膜を形成してもよい。

【0028】接合プロモート膜6の膜厚は、少なくとも2nm以上、特に、2～300nmとすることが好ましい。2nm未満では膜が薄くなりすぎて、本発明の効果が十分に現れにくい。このような接合プロモート膜6を基板の導電性表面と酸化半導体膜4との間に介在させるに際し、以下の手法を考慮すれば、さらなる接合性の向上が期待できる。すなわち、(I)接合プロモート膜6の表面積を向上させて酸化半導体微粒子との接合界面を増やす、(II)基板の導電性表面と接合プロモート膜6との間、接合プロモート膜6と酸化半導体微粒子との間に化学的結合（共有結合、イオン結合など）あるいは静電的結合（水素結合など）を形成させる、(III)物理的（加熱など）、あるいは化学的（溶媒による溶解など）処理により接合プロモート膜6の一部あるいは全部を熔融状態とすることにより、接合プロモート膜6と酸化半導体微粒子とを界面付近で融合・結合させる、などの方法が挙げられる。

#### 【0029】酸化半導体膜4の構成

上記の接合プロモート膜6を形成した後、下記の要領で酸化半導体膜4が形成される。

【0030】まず、酸化半導体微粒子を含む塗布液が調製される。用いられる酸化半導体微粒子は、その1次粒子径が微細なほど好ましく、その1次粒子径は、通常、1～5000nm、好ましくは5～50nmとされる。

【0031】酸化半導体微粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等が挙げられる。好ましくは、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブであり、最も好ましくは酸化チタンである。また、これら酸化半導体微粒子を複合（混合、混晶、固溶体など）させて用いてもよく、例えば、酸化亜鉛と酸化スズ、酸化チタンと酸化ニオブ等の組み合わせ使用が例示できる。材料選定に際しては、酸化半導体膜4の表面に吸着された有機色素（有機色

素膜7)の励起準位から、酸化物半導体微粒子の伝導帯準位への電子注入が効率よく起こりうる様に酸化物半導体微粒子の種類を選択すればよい。

【0032】また、酸化物半導体粒子同士の結合性、および酸化物半導体微粒子と前記接合プロモート膜6との結合性を強化させるため、酸化物半導体微粒子前駆体を添加するのも好ましい態様である。

【0033】酸化物半導体微粒子前駆体を共存させることは、物質の拡散・供給や微粒子間結合に必要なエネルギーの減少に効果的であり、酸化物半導体微粒子膜をより低温で形成するのに好ましい。

【0034】酸化物半導体微粒子が金属酸化物である場合、用いられ得る酸化物半導体微粒子前駆体として、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、加水分解可能な基を有する金属化合物等が挙げられる。

【0035】金属ハロゲン化物を用いた場合には、酸化物半導体微粒子内にハロゲン原子が取り込まれることが多く電池特性に悪影響を及ぼす可能性がある。そのため、特に、高温加熱が適用できない場合には金属アルコキシドを用いるのが好ましい。

【0036】また、上記の金属化合物の一部または全部を加水分解したもの、その加水分解物を重合したもの、あるいはそれらの混合物も前駆体として有効である。特に、金属アルコキシドを、酸もしくはアルカリ条件下で部分的に加水分解し、さらに部分的に重合した混合物は、低温での反応性に富み、低温での結晶化も起こりやすいために本発明での使用に好都合である。この場合、好ましい酸としては、塩酸、硝酸等が挙げられるが、前記残留ハロゲンの影響を考慮すると硝酸を用いるのが好ましい。また、アルカリとしてはアンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0037】添加され得る酸化物半導体微粒子前駆体の混合比(添加量)は、酸化物半導体微粒子に対し、2~40wt%である。2wt%未満では添加した効果が現れにくい。また、酸化物半導体微粒子前駆体が粒子化、結晶化する過程においては体積収縮が起こる。そのため、40wt%を超えるような大量の添加では膜全体の体積収縮が大きくなり、クラックの発生、それに伴う導電性表面からの膜の剥離が起こり、電池特性が悪化するおそれがある。

【0038】酸化物半導体微粒子を含む塗布液は、ゾルまたはスラリーの形態で得ることができる。このような形態において、使用される溶媒としては、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液などが挙げられる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、テルピネオール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ジメチルホルムアミド、ピリジン等の塩基性溶媒等が挙げられる。

【0039】前記接合プロモート膜6の上に酸化物半導体微粒子ゾル、スラリーを塗布、形成する場合には、前

記接合プロモート膜6に対する溶解性も考慮して塗布溶媒を選択するのがよい。塗布溶媒に対する前記接合プロモート膜6の溶解性は、0.1g/ml以下であることが好ましく、これを超える溶解性では前記接合プロモート膜6の溶解性が高すぎて薄膜としての形状を保つのが不可能となり、酸化物半導体微粒子膜内への拡散が大きくなりすぎて所望の効果を得られなくなる。

【0040】塗布溶媒への酸化物半導体微粒子の分散性を高めるため、酸もしくはアルカリの添加により、塗布液のpHを酸化物半導体微粒子の等電点近傍のpHからなるべく遠ざけるのが好ましい。この際に好適に使用される酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸、ギ酸、酢酸、ベンゼンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。好適に使用されるアルカリ成分としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩基、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウム塩基等が挙げられる。また、塗布液中には必要に応じ、界面活性剤や粘度調整剤を添加することができる。

【0041】次に、このように調製した塗布液を、接合プロモート膜6の上に塗布して、基板上に酸化物半導体膜4を形成する。

【0042】本発明における酸化物半導体膜4は、多孔質の膜質とすることが好ましい。その厚さは少なくとも10nm以上、好ましくは500~30000nmとされる。さらに、酸化物半導体膜4は、その見かけ表面積に対する実表面積の比を10以上、好ましくは100以上とすることが望ましい。この比の上限は特に規制されないが、通常、1000~2000である。

【0043】前述した見かけの表面積とは、通常の表面積を意味し、例えば、その表面形状が長方形の場合には、(縦の長さ)×(横の長さ)で表される。前述した実表面積とは、クリプトンガスの吸着量により求めたBET表面積を意味する。具体的測定には、BET表面積測定装置(マイクロメリティクス社製、ASAP2000)を用い、見かけ表面積1cm<sup>2</sup>の酸化物半導体膜(基板の上に形成されている)に、液体窒素温度でクリプトンガスを吸着させる方法が用いられる。この測定方法により得られたクリプトンガス吸着量に基づいてBET表面積が算出される。

【0044】このような多孔質構造膜は、その内部に微細な細孔とその表面に微細凹凸を有するものである。酸化物半導体膜4の厚さおよび見かけ表面積に対する実表面積の比が前記範囲より小さくなると、その表面に有機色素を単分子膜として吸着させたときに、その有機色素単分子膜の表面積が小さくなり、光吸収効率の良い電極を得ることが困難となる。

【0045】酸化物半導体微粒子を含む塗布液を、接合プロモート膜6が形成された基板の上に塗布するには、スピンコート法、スプレー法、ディッピング法、スクリ

ーン印刷法、ドクターブレード法等の塗布、印刷法により行うことができる。特に、スプレー法による酸化物半導体膜4の形成は、酸化物半導体膜4の多孔質化を実現するのに好ましい。ノズルから噴霧された塗布液が接合プロモート膜6表面上に到達するまでに塗布液溶媒の一部あるいは全部が完全に揮発することにより、酸化物半導体微粒子の1次粒子から多次粒子への成長等が生じ、接合プロモート膜6の表面上に形成された膜はスポンジ状の多孔質膜となる。この場合、塗布液溶媒の揮発性が重要となる。そのため、溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール等の比較的沸点の低いアルコールが好適に用いられる。

【0046】さらに、接合プロモート膜6の表面への塗れ性を向上させるとともに、表面張力の調整や酸化物半導体微粒子の粒子成長の度合いを調整する目的で、塗布液中にジメチルホルムアミド、テルピネオール等の高沸点溶媒や水等を添加することも好ましい。

【0047】また、塗布液溶媒の揮発性を制御する目的で、基板自体を加熱しながら塗布を行うことも可能である。この場合の加熱温度は用いる基板の耐熱温度もしくは接合プロモート膜6の熱分解開始温度より低い温度で行うのが好ましい。

【0048】塗布液中の酸化物半導体微粒子濃度は、塗布、印刷方法によって最適濃度は異なるが、一般的には0.1～70重量%、好ましくは0.5～40重量%である。特にスプレー法では2～10重量%の低濃度が好ましい。0.5重量%未満では、単位時間当たりの塗布量が少なくなるため塗布時間が長く掛かり、10重量%を超えると酸化物半導体微粒子の粒子成長が起こりすぎて粒子サイズが必要以上に大きくなり、膜内での粒子間の結合ポイントが減少することにより膜強度が弱くなるおそれがある。

【0049】酸化物半導体粒子同士の結合性、および酸化物半導体微粒子と接合プロモート膜6との結合性をより高めるためには加熱処理を行うのが好ましく、上述の方法で作製した酸化物半導体微粒子膜を接合プロモート膜6の熱分解開始温度より低い温度で加熱処理することが好ましい。ただし、加熱処理温度が30℃未満では上記結合性が不十分となる傾向があり、接合プロモート膜6の熱分解開始温度を超える温度加熱では、接合プロモート膜6の分解が起こり、本願の所望の効果を得ることが出来なくなってしまう。

【0050】また、このような加熱処理の他に、酸化物半導体微粒子が吸収を持つ波長400nm以下の紫外光を照射することでも上記結合性を向上させることが可能である。この場合、照射する紫外光の積算光量は100J/cm<sup>2</sup>以下とすることが好ましい。積算光量が100J/cm<sup>2</sup>を超える照射を行うと、接合プロモート膜6のへのダメージを増加させる傾向がある。また、上記加熱処理と紫外光照射処理とを組み合わせた処理を行なっ

てもよい。処理を行う順番としてはどちらが先でも構わない。同時に行ってもよい。

【0051】酸化物半導体微粒子を含む塗布液には、一般に、微粒子の分散性を向上させることを目的として、酸やアルカリが添加されたり、あるいは酸化物半導体微粒子前駆体由来の酸やアルカリが混在しており、このような酸やアルカリが酸化物半導体膜4中に一部残留する可能性が考慮される。

【0052】酸化物半導体膜4中に酸が残留している場合には、酸化物半導体微粒子の伝導帯準位が下がることにより、電池特性として開放電圧が低下してしまう傾向がある。また、酸化物半導体膜4中にアルカリが残留している場合には、酸化物半導体微粒子表面への有機色素の吸着性が低下する傾向があるために、電池特性として短絡電流が低下してしまう傾向がある。

【0053】本発明においては、このような酸化物半導体膜4は、有機色素を吸着させる前の段階で、中和処理溶液で処理されることが望ましい。

【0054】すなわち、(1)酸化物半導体膜4中に酸が残存している場合、酸化物半導体膜4内部に残留した酸を除去するために、アルカリを含有する処理溶液に酸化物半導体膜4を浸漬して膜内部で中和する処理が行われることが好ましい。その後、さらに中和した酸化物半導体膜4を、水、アルコール等の溶媒で洗浄することが好ましい。このような処理により、酸化物半導体膜4内部に残留していた酸成分は実質的に除去されることとなる。

【0055】酸成分が実質的に除去されているか否かは、ラマンスペクトルによるイオン種の定量、蛍光X線によるイオン種の構成元素の定量等の分析手法を用いて判断すればよい。

【0056】ここで用いるアルカリ成分としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩基、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウム塩基等が挙げられる。アルカリを含有する溶液のアルカリ濃度としては、膜内部での中和反応に必要な量があればよく、逆に過剰なアルカリは膜内部に取り込まれ悪影響を及ぼすおそれがある。そのため、アンモニアのような弱アルカリをメタノールやエタノールのようなアルコールと混合し、アルカリとしての解離度を抑えた溶液を用いるのが好ましい。

【0057】(2)これとは反対に、酸化物半導体膜4中にアルカリが残存している場合、酸化物半導体膜4内部に残留したアルカリを除去するために、酸を含有する処理溶液に酸化物半導体膜4を浸漬して膜内部で中和する処理が行なわれることが好ましい。その後、さらに中和した酸化物半導体膜4を、水、アルコール等の溶媒で洗浄することが好ましい。このような処理により、酸化物半導体膜4内部に残留していたアルカリ成分は実質的

に除去されることとなる。

【0058】アルカリ成分が実質的に除去されているか否かは、ラマンスペクトルによるイオン種の定量、蛍光X線によるイオン種の構成元素の定量等の分析手法を用いて判断すればよい。

【0059】ここで用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸、ギ酸、酢酸、ベンゼンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。酸を含有する溶液の酸濃度としては、膜内部での中和反応に必要な充分な量があればよく、逆に過剰な酸は膜内部に取り込まれ悪影響を及ぼす。そのため、酢酸のような弱酸をメタノールやエタノールのようなアルコールと混合し、酸としての解離度を抑えた溶液を用いるのが好ましい。

【0060】酸化物半導体膜4を酸もしくはアルカリを含有する溶液に浸漬する工程は、上記の酸化物半導体膜4の加熱処理の前に行ってもよいし、逆に、加熱処理後に行ってもよい。また、同時に行なってもよい。

【0061】有機色素膜7の構成  
次いで、このようにして形成された酸化物半導体膜4の表面に、有機色素膜7が形成される。通常、有機色素膜7は、有機色素の単分子を酸化物半導体膜4の表面に吸着させることにより形成される。

【0062】有機色素としては、酸化物半導体膜4と化学的に結合することができる色素が好ましく、分子内にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、もしくは水酸基を有するものが好ましい。

【0063】具体的には、ピビリジルRu錯体、タービリジルRu錯体、フェナントロリンRu錯体、ビスニコニン酸Ru錯体などのRu錯体、フタロシアニンRu錯体、エオシニンY、ジプロモフルオレセイン、フルオレセイン、ローダミンB、ピロガロール、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB、フルオレシン、マーキュロクロム、シアニン、メロシアニン等の有機色素が挙げられる。

【0064】酸化物半導体膜4の表面に、有機色素を単分子として吸着させるには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、酸化物半導体膜4を基板とともに浸漬させればよい。この場合、有機色素溶液が、多孔質構造の膜である酸化物半導体膜4の内部深くに進入することができるように、酸化物半導体膜4を有機色素への浸漬に先立ち、減圧処理したり、加熱処理して、酸化物半導体膜4中に含まれる気泡をあらかじめ除去しておくことが好ましい。浸漬時間は30分～24時間程度とすればよい。有機色素の吸着を効率よく行うため、還流処理を行っても良い。また、浸漬処理は、必要に応じ、複数回繰り返すこともできる。このような浸漬処理を行った後、有機色素を吸着した酸化物半導体膜4は、通常、常温～80℃の温度条件下で乾燥させられる。

【0065】本発明においては、酸化物半導体膜4に吸着される有機色素は、1種である必要はなく、必要によ

っては光吸収領域の異なる複数の有機色素を吸着させることが出来る。これによって、光を効率よく利用することが出来る。複数の有機色素を膜に吸着させるには、複数の有機色素を含む溶液中に酸化物半導体膜4を浸漬する方法や、有機色素溶液を複数種類、用意し、これらの溶液に酸化物半導体膜4を順次浸漬する方法等が挙げられる。

【0066】有機色素を有機溶媒に溶解させた溶液において、その有機溶媒としては、有機色素を溶解しうるものであれば任意のものが使用可能である。このような溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジクロロメタン、トルエン等が挙げられる。溶液中の有機色素の濃度は、溶液100ml中、1～200mg、好ましくは10～100mg程度とされる。

【0067】本発明の色素増感型太陽電池1は、前述したごとく表面に色素が吸着された光電変換用酸化物半導体電極10と、これと対をなす対向電極30と、それらの電極に接触する電荷移動層5とを有して構成される。

【0068】電荷移動層5の構成  
電荷移動層5は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、  
(i)イオン輸送を行う材料、すなわち、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、このようなイオンがかかわる電荷輸送材料のほかに、(ii)固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料、すなわち、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料、を用いることもできる。これらは、併用することができる。

【0069】電荷移動層5に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。電解質としては $I_2$ とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としては $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$ などの金属ヨウ化物や、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、 $Br_2$ と臭化物の組み合わせ（臭化物としては $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ などの金属臭化物や、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）、フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩やフェロセン－フェリシニウムイオン、コバルト(II)－ビス[2, 6-ビス(1-ブチルベンゾイミダゾール-2-イル)ピリジン]などの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール－アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノ－キノンなどを用いることができる。これらの電解質の中で



も、 $I_2$ と $LiI$ 、 $I_2$ とピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。なお、上述してきた電解質は混合して用いてもよい。好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0070】電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。

【0071】このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。また、tert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

【0072】溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。溶融塩電解質としては、例えば、WO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を含む電解質を挙げることができる。これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。

【0073】ヨウ素アニオンと置き換え可能なアニオンとしては、ハロゲン化物イオン( $Cl^-$ 、 $Br^-$ 等)、 $NSC^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $Ph_4B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 等が好ましい例として挙げられる。また、 $LiI$ など他のヨウ素塩を添加

することもできる。

【0074】上記溶融塩電解質は、常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。前述したような溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0075】電解質は、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン等を好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合の好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

【0076】また、溶融塩などのイオン伝導性電解質の代わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

【0077】本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、芳香族アミン類やトリフェニレン誘導体類を好ましく用いることができる。オリゴチオフェン化合物、ポリピロール、ポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0078】無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポ

テンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5 eV以上5.5 eV以下であることが好ましく、さらに4.7 eV以上5.3 eV以下であることが好ましい。

【0079】好ましいp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体である。具体的に、一価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI、CuSCN、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuS、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

【0080】電荷移動層の形成方法に関しては、例えば、以下の2通りの方法をもちいれたい。1つは光電変換用酸化物半導体電極10と対極30を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層5を挟み込む方法である。もう1つは光電変換用酸化物半導体電極10上に直接、電荷移動層5を付与する方法で、対極30はその後に形成付与することになる。

【0081】前者の場合、電荷移動層5の挟み込み方法として、浸漬、注入等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。光電変換用酸化物半導体電極10、電荷移動層5及び対極30の全体を樹脂封止するか、ケース内に収納してそれら全体を樹脂封止する。

【0082】後者の場合、湿式の電荷移動層5においては未乾燥のまま対極30を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。

【0083】固体電解質や固体の正孔（ホール）輸送材料の場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理法を用いて電荷移動層5を形成し、その後、対極30を付与することもできる。

【0084】有機正孔輸送材料は、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0085】対極30の構成  
対極30は、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板との組み合わせ構造体から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属（例えば白金、金、銀、銅、ロジウム、ルテニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等）、炭素、または導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドーパ酸化スズ、等）が挙げ

られる。対極の好ましい支持基板としては、ガラスまたはプラスチックが例示でき、これに導電剤を塗布または蒸着して上記導電層が形成される。

【0086】光電変換用酸化物半導体電極10と対極30のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、有機色素層に光が到達するためには、光電変換用酸化物半導体電極10と対極30の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。このような構造の電池は、その光電変換用酸化物半導体電極10に太陽光または太陽光と同等な可視光を当てると、光電変換用酸化物半導体電極10とその対極30との間に電位差が生じ、両極10、30間に電流が流れるように作用する。

【0087】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0088】〔実施例1〕

基板（導電性表面）の上への接合プロモート膜6の形成  
縦2.0 cm、横1.5 cm、厚さ1 mmの導電性ガラス基板（F-doped SnO<sub>2</sub>、シート抵抗10 Ω/□）の導電膜面側に、縦0.5 cm、横0.5 cmの四角穴を設けた厚さ70 μmのマスキングテープを貼り、四角穴を形成した。この四角穴の部分に、化学酸化重合により合成したポリアニリンを含有させたN-メチルピロリドン溶液（ポリアニリンの含有率0.1 wt%）を滴下し、スピコート（回転数1000 rpm）により塗膜を形成させた。塗布後、この膜を減圧雰囲気下、80℃の温度で30分間乾燥させた。ポリアニリンの膜厚は約50 nmであった。

【0089】酸化チタンゾル液の調製

チタンイソプロポキシドを以下のように加水分解することにより、酸化チタンゾル液を調整した。

【0090】125 mlのチタンイソプロポキシドを、0.1 M硝酸水溶液750 mlに攪拌しながら添加した。これを80℃で8時間激しく攪拌した。得られた液体をテフロン（登録商標）製の圧力容器内で230℃、16時間オートクレーブ処理した。沈殿物を含むゾル液を攪拌により再懸濁させた。吸引ろ過により、再懸濁しなかった沈殿物を除き、エバポレーターで酸化チタン濃度が11 wt%になるまでゾル液を濃縮した。基板への塗れ性を高めるため、Triton X-100を1滴添加した。

【0091】次に、以下の要領で、酸化チタン微粒子前駆体としてチタンアルコキシド誘導体を上記ゾル液に添加した。

【0092】上記ゾル液を乾燥窒素中で攪拌しながら、ジ-iso-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタンとメタノールの80：20混合液を少しずつ添加した。添加終了後、1時間攪拌した。なお、ジ-iso-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタンの添加量は6.8 g（酸化チタン微粒子重量に対し20重量%）とした。さらに、この酸化チタンゾル液を、酸化チタン

微粒子濃度が2重量%となるようにメタノールで希釈した。

【0093】光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）の作製

上記の要領で作製した接合プロモート膜6付き基板を、ホットプレート上で80℃に加熱しながら上記酸化チタンゾル液をスプレー塗布した。塗布後、マスキングテープを剥がし、電気炉を用いて180℃で30分間加熱した。昇温速度は2℃/minとした。加熱後の酸化チタン膜の膜厚は約6μmとなった。

【0094】加熱処理完了後、基板の温度が80℃まで下がったところで、増感色素として（4，4'-ジカルボン酸-2，2'-ビピリジン）ルテニウム（II）ジイソシアネートを $3 \times 10^{-4}$  M濃度で添加した無水エタノール溶液20mlに浸漬し、12時間放置した。

【0095】放置後、酸化チタン電極を取り出し無水アセトニトリルで洗浄した。基板の酸化チタン膜は吸着されたルテニウム色素により深紅色となった（光電変換用酸化物半導体電極10サンプルの作製）。

【0096】色素増感型太陽電池の作製

上記の光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）を用いて、以下の要領で色素増感型太陽電池の作製を行った。

【0097】すなわち、縦0.5cm、横0.5cmの四角穴を設けた縦1.5cm、横1.5cm、厚さ70μmのスペーサーを、四角穴の部分と電極の酸化チタン膜の部分とが一致するように酸化チタン電極上に置くとともに、電極上に密着させた。

【0098】四角穴の部分に、電解液を乗せ、その上に対極30を置き、その周囲をエポキシ樹脂で封止して電池を作製した。

【0099】電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨウ化（0.4M）とヨウ素（0.04M）を含むエチレンカーボネートと、アセトニトリルとの混合液（容量混合比＝80/20）を用いた。対極としては、白金を100nmの厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。AM1.5（1000W/m<sup>2</sup>）のソーラーシミュレーターを用いて、開放電圧（Voc）、光電流密度（Jsc）、形状因子（FF）、変換効率（η）の測定を行い電池特性評価とした。開放電圧（Voc）とは、太陽電池セル・モジュールの出力端子を開放したときの両端子間の電圧を表している。光電流密度（Jsc）とは、太陽電池セル・モジュールの出力端子を短絡させたときの両端子間に流れる電流（1cm<sup>2</sup>当たり）を表している。形状因子（FF）は、最大出力Pmaxを開放電圧（Voc）と光電流密度（Jsc）の積で除した値（ $FF = P_{max} / (V_{oc} \cdot J_{sc})$ ）をいい、太陽電池としての電流電圧特性曲線の特性を表すパラメータである。これらの結果を下記表1に示した。

【0100】〔実施例2〕上記実施例1で用いた接合プロモート膜作製のための溶液の種類を代えた。すなわち、実施例1で用いた0.1wt%濃度のポリアニリンを含有するN-メチルピロリドン溶液を、0.5wt%濃度のポリ（3-ヘキシルチオフェン）を含有するジクロロメタン溶液に代えた。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で実施例2の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0101】〔実施例3〕上記実施例1で用いた接合プロモート膜作製のための溶液の種類を代えた。すなわち、実施例1で用いた0.1wt%濃度のポリアニリンを含有するN-メチルピロリドン溶液を、0.5wt%濃度のポリ（3-ドデシルピロール）を含有するトルエン溶液に代えた。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で実施例3の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0102】〔実施例4〕上記実施例1で用いた接合プロモート膜作製のための溶液の種類を代えた。すなわち、実施例1で用いた0.1wt%濃度のポリアニリンを含有するN-メチルピロリドン溶液を、0.5wt%濃度のMEH-PPV（ポリ（2-メトキシ-5-（2'-エチルヘキシロキシ）-p-フェニレンビニレン））を含有するクロロベンゼン溶液に代えた。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で実施例4の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0103】〔実施例5〕上記実施例1における接合プロモート膜の作製を下記のように代えた。基板（導電性表面）の上への接合プロモート膜6の形成PEDOT/p-TSA（ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）/p-トルエンスルホン酸）膜を形成するためのモノマー溶液として、EDOT（エチレンジオキシチオフェン）およびp-TSAFe(III)（パラトルエンスルホン酸鉄(III)）の0.5wt%ブタノール溶液を調整した。EDOTとp-TSAFe(III)の混合モル比は1：5とした。

【0104】縦2.0cm、横1.5cm、厚さ1mmの導電性ガラス基板（F-doped SnO<sub>2</sub>、シート抵抗10Ω/□）の導電膜面側に、縦0.5cm、横0.5cmの四角穴を設けた厚さ70μmのマスキングテープを貼り、四角穴を形成した。

【0105】この四角穴の部分に上記モノマー溶液を滴下してスピコート（回転数1000rpm）により塗膜を形成させた。塗布後、この膜を、80℃で10分間加熱させて重合を行い、PEDOT/p-TSA膜を形成した。重合後、エタノール中で加熱洗浄を行い、未反応のモノマーや過剰のパラトルエンスルホン酸鉄を取り除いた。洗浄後、減圧雰囲気下、80℃の温度で30分間乾燥させた。PEDOT/p-TSA膜の膜厚は約50nmであった。

【0106】それ以外は、上記実施例1と同様の要領で

実施例5の酸化チタン電極および太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0107】〔実施例6〕上記実施例1における接合プロモート膜を下記のように代えた。すなわち、実施例1で用いたものと同様の導電性ガラス基板（F-doped  $\text{SnO}_2$ 、シート抵抗  $10\Omega/\square$ ）の導電膜面側に、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシル-ビス-ベンゾイミダゾールを蒸着によって形成した。蒸着条件としては、基板温度  $30^\circ\text{C}$ 、真空度  $10^{-7}\text{Torr}$  以下で行い、蒸着速度は約  $1.78\text{\AA}/\text{sec}$  とし、膜厚は  $30\text{nm}$  とした。

【0108】それ以外は、上記実施例1と同様の要領で実施例6の酸化チタン電極および太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0109】〔実施例7〕上記実施例1における接合プロモート膜を下記のように代えた。すなわち、実施例1で用いたものと同様の仕様の導電性ガラス基板（F-doped  $\text{SnO}_2$ 、シート抵抗  $10\Omega/\square$ ）の導電膜面側に、銅（II）フタロシアニン膜を蒸着によって形成した。蒸着条件としては、基板温度  $30^\circ\text{C}$ 、真空度  $10^{-7}\text{Torr}$  以下で行い、蒸着速度は約  $1.54\text{\AA}/\text{sec}$  とし、膜厚は  $30\text{nm}$  とした。

【0110】それ以外は、上記実施例1と同様の要領で実施例7の酸化チタン電極および太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0111】〔実施例8〕上記実施例1で用いた接合プロモート膜作製のための溶液の種類を代えた。すなわち、実施例1で用いた  $0.1\text{wt}\%$  濃度のポリアニリンを含有するN-メチルピロリドン溶液を、 $1.0\text{wt}\%$  濃度の2,9,16,23-テトラカルボキシコバルト（II）フタロシアニンを含有するジメチルホルムアミド溶液に代えた。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で実施例8の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0112】〔実施例9〕上記実施例1における接合プロモート膜の作製および光電変換用酸化物質半導体電極（酸化チタン電極）の作製を下記のように代えた。

【0113】基板（導電性表面）の上への接合プロモート膜6の形成。

実施例1で用いたものと同様の仕様の導電性ガラス基板（F-doped  $\text{SnO}_2$ 、シート抵抗  $10\Omega/\square$ ）の導電膜面側に、 $0.5\text{wt}\%$  濃度の2,9,16,23-テトラカルボニルクロライドコバルト（II）フタロシアニンを含有するジクロロメタン/ピリジン（90/10）溶液を滴下してスピンコートした。その後、導電性表面上の水酸基と前記フタロシアニンの置換基であるカルボニルクロライド基との化学結合反応（脱HCl反応）を促進させるた

め、 $80^\circ\text{C}$  で10分間加熱処理した。

【0114】加熱処理後、余分なフタロシアニン化合物を除去するためジクロロメタンで洗浄した。なお、カルボニルクロライド基の加水分解を抑制するため、露点  $-80^\circ\text{C}$  のAr雰囲気グローブボックス中で上記の一連の操作を行った。

【0115】光電変換用酸化物質半導体電極（酸化チタン電極）の作製。

前記カルボニルクロライド基の加水分解反応を抑制するため、水分を極力含まない酸化チタンスラリー液を調整した。酸化チタン粉末としては市販のP-25（日本エアロジル製、平均粒径  $27\text{nm}$ ）とAMT-100（テイカ製、平均粒径  $6\text{nm}$ ）を用い、粉末を  $100^\circ\text{C}$  で3時間真空乾燥させた。乾燥窒素雰囲気中で、前記の市販品であるP-25を  $3.6\text{g}$  とAMT-100を  $0.4\text{g}$  を、それぞれ、 $0.08\text{g}$  の硝酸を含む乾燥アセトン  $100\text{g}$  の中に加え、1時間超音波分散させた。さらに1時間放置後、上澄みを回収して酸化チタン膜形成用塗布液とした。

【0116】引き続き、露点  $-80^\circ\text{C}$  のAr雰囲気グローブボックス中で、上記の要領で作製した接合プロモート膜6付き基板上に、前記酸化チタン膜形成用塗布液をスプレー塗布した。

【0117】酸化チタン表面上の水酸基と前記フタロシアニンの置換基であるカルボニルクロライド基との化学結合反応（脱HCl反応）を促進させるため、さらに  $80^\circ\text{C}$  で10分間加熱した。加熱処理後、グローブボックスから基板を取り出し、電気炉を用いて  $180^\circ\text{C}$  で30分間加熱した。昇温速度は  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。

【0118】さらに、アルカリ溶液として  $2\text{wt}\%$  のアンモニア水/メタノール希釈溶液を用意して30分浸漬し、取り出し後メタノールで洗浄し、 $80^\circ\text{C}$  で10分間乾燥させた。ラマンスペクトル測定により、酸化チタンスラリー由来の酸成分（硝酸イオン成分、 $1040\sim 1050\text{cm}^{-1}$ ）が上記アルカリ溶液浸漬処理によって完全に除去されていることを確認した。また、蛍光X線測定により、前記カルボニルクロライド基由来の塩素イオンが完全に除去されていることが確認され、導電性表面および酸化チタン表面の水酸基と化学結合反応していることが分かった。その後、実施例1と同様の要領で増感色素の吸着を行ない電極サンプルを作製した。次いで、上記実施例1と同様の要領で実施例9の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0119】〔実施例10〕上記実施例1における接合プロモート膜の作製および光電変換用酸化物質半導体電極（酸化チタン電極）の作製を下記のように代えた。

【0120】基板（導電性表面）の上への接合プロモート膜6の形成。

実施例1で用いたものと同様の仕様の導電性ガラス基板

(F-doped  $\text{SnO}_2$ 、シート抵抗  $10\Omega/\square$ ) の導電膜面側に、1.0 wt % 濃度の 1,4,8,11,15,18,22,25-オクタペンタキシニッケル(II) フタロシアニンを含む 2-エトキシエタノール溶液を滴下してスピンコートした。塗布後、塗膜を減圧雰囲気下、温度  $80^\circ\text{C}$  で 30 分乾燥させた。

【0121】光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）の作製

上記の要領で作製した接合プロモート膜付き基板上に、上記実施例 1 と同様の要領で酸化チタンゾル液をスプレー塗布した。スプレー塗布後、マスキングテープを剥がし、電気炉を用いて  $180^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した。昇温速度は  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。

【0122】次に、接合プロモート膜であるフタロシアニン膜の融点（約  $200^\circ\text{C}$ ）付近でごく短時間加熱して溶融状態とし、その後急冷することで前記フタロシアニン膜と酸化チタン膜の接合性をさらに向上させた。具体的には、 $180^\circ\text{C}$  の状態から、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $200^\circ\text{C}$  まで上昇させた後、直ちに基板を電気炉から取り出した。

【0123】基板取りだした後、基板温度が約  $80^\circ\text{C}$  まで下がったところで、増感色素として（4,4'-ジカルボン酸-2,2'-ビピリジン）ルテニウム(II) ジイソチアネートを  $3 \times 10^{-4}$  M 濃度で添加した無水エタノール溶液 20 ml に浸漬し、12 時間放置した。放置後、酸化チタン電極を取り出し無水アセトニトリルで洗浄した。

【0124】このように作製した電極サンプルを用い、上記実施例 1 と同様の要領で実施例 10 の太陽電池サンプルを作製するとともに、上記実施例 1 に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表 1 に示した。

【0125】〔実施例 11〕上記実施例 1 において使用したガラス基板を下記に示すような樹脂基板に代え、この樹脂基板の上に実施例 1 と同じ要領で接合プロモート膜を形成するとともに、光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）の作製を下記のように代えた。

【0126】基板（導電性表面）の上への接合プロモート膜 6 の形成

縦 2.0 cm、横 1.5 cm、厚さ 0.1 mm の導電性ポリカーボネートフィルム基板（ITO、シート抵抗  $30\Omega/\square$ ）の導電膜面側に、縦 0.5 cm、横 0.5 cm の四角穴を設けた厚さ  $70\mu\text{m}$  のマスキングテープを貼り、四角穴を形成した。

【0127】この四角穴の部分に、化学酸化重合により合成したポリアニリンを含有させた N-メチルピロリドン溶液（ポリアニリンの含有率 0.1 wt %）を滴下し、スピンコート（回転数 1000 rpm）により塗膜を形成させた。塗布後、この膜を減圧雰囲気下、 $80^\circ\text{C}$  の温度で 30 分間乾燥させた。ポリアニリンの膜厚は約 5

0 nm であった。

【0128】光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）の作製

上記の要領で作製した接合プロモート膜付き基板上に、上記実施例 1 と同様の要領で酸化チタンゾル液をスプレー塗布した。スプレー塗布後、マスキングテープを剥がし、電気炉を用いて  $100^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した。昇温速度は  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。

【0129】さらに、酸化チタン膜面側から、波長 400 nm 以下（波長 220~380 nm）、強度  $30\text{mW}/\text{cm}^2$  の紫外線を 15 分間照射した（積算光量は  $27\text{J}/\text{cm}^2$ ）。

【0130】紫外線照射後、増感色素として（4,4'-ジカルボン酸-2,2'-ビピリジン）ルテニウム(II) ジイソチアネートを  $3 \times 10^{-4}$  M 濃度で添加した無水エタノール溶液 20 ml に浸漬し、12 時間放置した。放置後、酸化チタン電極を取り出し無水アセトニトリルで洗浄した。

【0131】このように作製した電極サンプルを用い、上記実施例 1 と同様の要領で実施例 11 の太陽電池サンプルを作製するとともに、上記実施例 1 に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表 1 に示した。

【0132】〔実施例 12〕上記実施例 11 で用いた接合プロモート膜作製のための溶液の種類を代えた。すなわち、実施例 11 で用いた 0.1 wt % 濃度のポリアニリンを含む N-メチルピロリドン溶液を、0.5 wt % 濃度のポリ（3-ヘキシルチオフェン）を含むジクロロメタン溶液に代えた。それ以外は、上記実施例 11 と同様の要領で実施例 12 の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例 1 に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表 1 に示した。

【0133】〔実施例 13〕上記実施例 11 において使用した樹脂基板を用い、接合プロモート膜の種類および光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）の作製を下記のように代えた。

【0134】すなわち、上記実施例 11 において使用した導電性ポリカーボネートフィルム基板（ITO、シート抵抗  $30\Omega/\square$ ）の導電膜面側に、0.5 wt % 濃度の 2,9,16,23-テトラカルボニルクロライドコバルト(II) フタロシアニンを含むジクロロメタン/ピリジン（90/10）溶液を滴下してスピンコートし、しかる後の処理を上記実施例 9 と同様にして、樹脂基板の上に接合プロモート膜を形成した。

【0135】光電変換用酸化物半導体電極（酸化チタン電極）の作製

上記実施例 9 で行った  $180^\circ\text{C}$  での酸化チタン膜の加熱温度を  $100^\circ\text{C}$  に代えた。それ以外は、上記実施例 9 と同様の要領で、酸化チタン電極を作製した。

【0136】この酸化チタン電極を用い、上記実施例 1

と同様の要領で実施例13の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0137】〔比較例1〕上記実施例1において、接合プロモート膜を形成しなかった。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で比較例1の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0138】〔比較例2〕上記実施例1において、接合プロモート膜を形成しなかった。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で比較例2の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0139】〔比較例3〕実施例1で用いた0.1wt%濃度のポリアニリンを含有するN-メチルピロリドン溶液を、0.5wt%濃度のフラーレン誘導体(PCBM; [6,6]-フェニル-C61-ブチル酸メチルエステル)を含有するクロロベンゼン溶液に代えた。それ以外

は、上記実施例1と同様の要領で比較例3の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0140】〔参考例1〕上記実施例1で行った180℃での酸化チタン膜の加熱温度を500℃に代えた。それ以外は、上記実施例1と同様の要領で参考例1の太陽電池サンプルを作製し、上記実施例1に準じて太陽電池サンプルの評価を行なった。結果を下記表1に示した。

【0141】当該参考例1サンプルにおいて、酸化物半導体膜は、前記接合プロモート膜(ポリアニリン)の熱分解開始温度より高い温度で加熱処理されたことになり、接合プロモート膜を構成するポリアニリンは分解していた。従って、用いる接合プロモート膜の熱分解温度を考慮しつつ、酸化物半導体膜の加熱処理温度を適切に設定しなければならない。

【0142】

【表1】

表1

	基板	接合プロモート膜	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	光電変換効率 η (%)
実施例1	ガラス	ポリアニリン	0.66	14.2	0.57	5.34
実施例2	ガラス	ポリ(3-ヘキシルチオフェン)	0.71	12.4	0.59	5.19
実施例3	ガラス	ポリ(3-ドデシルチオフェン)	0.64	13.5	0.63	5.44
実施例4	ガラス	MEH-PPV	0.58	13.7	0.64	5.09
実施例5	ガラス	PEDOT/p-TSA	0.68	15.1	0.50	5.13
実施例6	ガラス	3,4,9,10-ヘキサリンテトラ カルボキシル基を有する ポリマー	0.59	14.3	0.62	5.23
実施例7	ガラス	銅(II)フタロシアニン	0.64	13.3	0.57	4.85
実施例8	ガラス	2,9,16,23-テトラカルボキ シルト(II)フタロシアニン	0.61	14.1	0.57	4.90
実施例9	ガラス	2,9,16,23-テトラカルボキ シロイソプロパイルト(II) フタロシアニン	0.70	11.9	0.68	5.66
実施例10	ガラス	1,4,8,11,15,18,22,2 5-オクタベンチシロキシルト(II) フタロシアニン	0.63	13.6	0.60	5.14
実施例11	PC	ポリアニリン	0.63	14.0	0.57	5.03
実施例12	PC	ポリ(3-ヘキシルチオフェン)	0.67	12.9	0.59	5.10
実施例13	PC	2,9,16,23-テトラカルボキ シロイソプロパイルト(II) フタロシアニン	0.74	11.1	0.65	5.34
比較例1	ガラス	無し	0.44	6.10	0.50	1.34
比較例2	PC	無し	0.44	9.1	0.47	1.88
比較例3	ガラス	フラーレン誘導体(PCBM)	0.45	5.4	0.51	1.24
参考例1	ガラス	ポリアニリン	0.36	6.7	0.44	1.06

MEH-PPV: ポリ(2-メチル-5-(2'-エチルヘキシル)-p-フェニレン)ビニレン

PEDOT/p-TSA: ポリ(3,4-エチレンジオキソチオフェン)/p-トランスルホン酸

PCBM: [6,6]-フェニル-C61-ブチル酸メチルエステル

PC: ポリカーボネート

【0143】表1に示される実験結果より、基板の導電性表面に接合プロモート膜（炭素同素体（炭素クラスター）を含有しない）を形成することにより、酸化物半導体膜との接合性が改善され電池特性が格段と向上することがわかる。

【0144】また、前記接合プロモート膜の適用により高温焼成の必要性が無くなるため樹脂基板を用いることができ、この仕様においても高い光電変換効率を得られることが確認できた。

【0145】

【発明の効果】上記の結果より本発明の効果は明らかである。すなわち、本発明は、表面に色素が形成された光電変換用酸化物半導体電極と、これと対をなす対向電極と、それらの電極に接触する電荷移動層とを有する色素増感型太陽電池であって、前記光電変換用酸化物半導体電極は、導電性表面を有する基板と、導電性表面の上に形成された酸化物半導体膜と、この酸化物半導体膜の上に形成された有機色素を有し、前記基板の導電性表面と前記酸化物半導体膜との間には、前記導電性表面と前記酸化物半導体膜との接合性を向上させるための接合プロ

モート膜が介在されているので、エネルギー変換効率（光電変換効率）を格段と向上させることができる。さらに、本発明の酸化物半導体微粒子電極は高温を用いることなく作製することが可能であるため樹脂基板の使用も可能となる。さらには量産化に向けて環境や人体に及ぼす悪影響を低減することが可能となる。

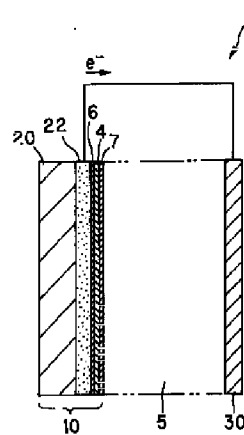
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色素増感型太陽電池の模式的構成例を示した図面である。

【符号の説明】

- 1…色素増感型太陽電池
- 4…酸化物半導体膜
- 5…電荷移動層
- 6…接合プロモート膜
- 7…有機色素膜
- 10…光電変換用酸化物半導体電極
- 20…基板
- 22…透明導電性膜
- 30…対向電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 新海 正博  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 清水 剛夫  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 羽山 秀和  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会社関西新技術研究所内

Fターム(参考) 5F051 AA07 AA14 BA15 CB13 CB14  
CB30 FA03 FA04 FA06 GA03  
GA05  
5H032 AA06 AS06 AS16 BB02 EE04  
EE17 HH06